

移動層および固定層による酸化鉄ペレットのガス還元反応に関する研究

著者	高橋 れい二郎
号	625
発行年	1982
URL	http://hdl.handle.net/10097/11574

氏 名	たか はし れい じ ろう 高 橋 禮 二 郎
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 57 年 10 月 13 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 44 年 3 月 山形大学大学院工学研究科化学工学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	移動層および固定層による酸化鉄ペレットのガス還元反応に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 大森 康男 東北大学教授 高橋 愛和 東北大学教授 只木 楨力 東北大学教授 萬谷 志郎

論 文 内 容 要 旨

鉄鋼製錬においては原料炭、石油などのエネルギー資源の節約や多様なエネルギーの利用と並んで鉄鋼生産量の拡大のみならず高級鋼を製造するための良質なスクラップ代替原料の確保などが要求されており、このような観点から直接製鉄法としての還元鉄製造プロセスの重要性が見直されてきている。しかし、還元鉄製造プロセスとして比較的大規模の装置が稼働しているにもかかわらずこれらプロセスの速度論的研究はほとんどなされていない。本論文は還元鉄製造プロセスの開発や設計に関する基礎的知見を得るために、酸化鉄単一球のガス還元反応の速度論的研究を行い、ついで、移動層および固定層還元反応装置による酸化鉄のガス還元反応の速度論的研究を行ったものである。さらにこの論文では移動層還元反応装置の設計・製作を行い、新しい装置の開発研究も行っている。

本論文はつぎの 6 章で構成されており以下にその概要を示す。

第 1 章 総 論

本章では本研究の目的とこの論文の構成について述べている。

第 2 章 従来の研究経過

本章では酸化鉄ペレット単一球のガス還元反応、固定層による酸化鉄ペレットのガス還元反応お

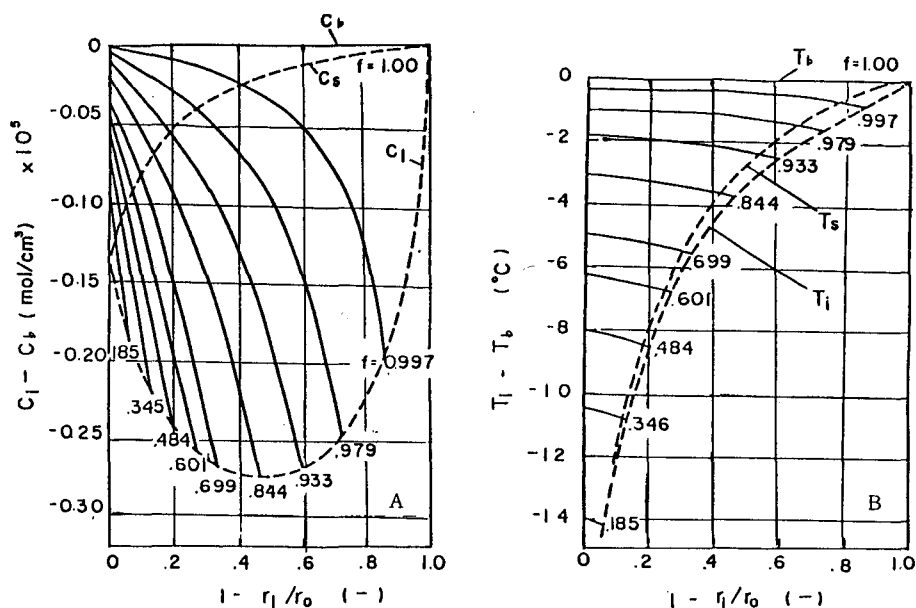
よび移動層による酸化鉄ペレットのガス還元反応に分けて従来の研究経過と問題点を述べ、本研究の必要性を述べている。

第3章 酸化鉄ペレット単一球のガス還元反応の理論および実験的検討

本章では酸化鉄ペレット単一球のガス還元反応速度について、広範囲の実験条件下で実験的検討を行い同時に未反応核モデルに基づく速度式により理論的検討を行っている。

常圧下における酸化鉄ペレットの水素還元反応では、まず、等温反応を仮定して、高温度域、各種条件下で水素還元を行い、1界面未反応核モデルによる速度式の適用性について検討した。得られた速度式ならびに速度パラメータは温度、ガス濃度、球径を変化させた各種条件下の実測値をよく表現しており、高温度域における反応装置解析へも十分適用できる。ついで、非等温反応を仮定して、熱と物質の移動を考慮した1界面反応モデルによる速度式に基づいて検討し、次の点が明らかとなった。熱については外界とペレット表面間、物質についてはペレット内の移動が支配的である(図・1)。反応熱の還元速度に及ぼす影響は比較的小さくほぼ等温系とみなしてよい。

常圧下における還元反応で得られた速度パラメータの値を検証するため、粒子内有効拡散係数の値を、カニスター法(図・2)により還元反応とは独立に高温下で直接測定した。その結果、モデルによる解析で得られた値が妥当であり、還元鉄層内のガス拡散は分子拡散が支配的で、さらに、

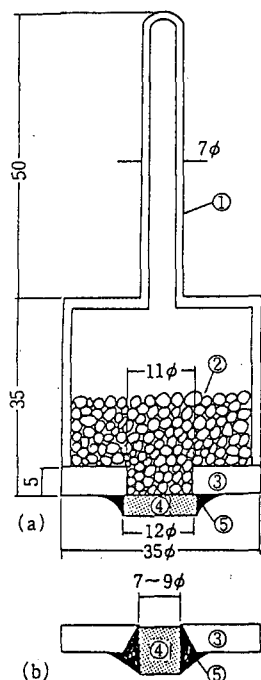


図・1 ペレット表面と反応界面間の水素濃度分布と温度分布の計算値

A: 水素濃度分布, B: 温度分布

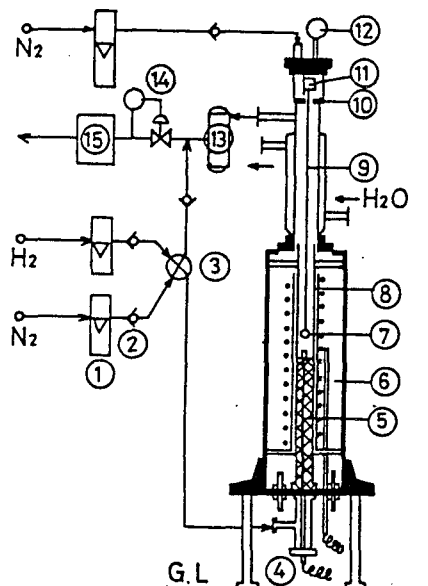
計算条件: $T = 1023^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 1.0 \text{ atm}$, $F = 30 \text{ NL/min}$, $d_p = 1.2 \text{ cm}$, $\epsilon_s = 0.5$,

$C_b = 0.94 \times 10^{-5} \text{ mol H}_2/\text{cm}^3$, $C^* = 0.53 \times 10^{-5} \text{ mol H}_2/\text{cm}^3$



図・2 拡散フラックス測定容器
(カニスター)

1. ウスタイト粒子装入管
2. ウスタイト粒子 (12~36メッシュ)
3. 試料ホルダー
4. 試料
5. 接着材



図・3 高圧下の実験装置

1. ガス流量計
2. 逆止弁
2. ガス流路変換器
4. 熱電対
5. アルミナ球 (1 cmφ)
6. アルミナ繊維
7. 酸化鉄ペレット
8. 反応管 (4.2 cmφ)
9. 白金線
10. しゃ弊板
11. 荷重変換器
12. 圧力計
13. ドレインタンク
14. 圧力制御器
15. ガスメータ

還元鉄層内の細孔構造は温度の影響を受けて変化することなどが明らかとなった。

高圧下における還元反応では 1000℃で 20 atm の耐圧性を有する図 3 に示す装置を使用した。高圧下における水素および一酸化炭素単味ガスによる還元で得たデータに基づき、パラメータフィッティングの手法により 3 界面モデルによる速度式の速度パラメータを決定し、ついで、両者の混合ガスによる還元反応に及ぼす圧力の影響を速度論的に検討した結果、次の諸点が明らかとなった。圧力の上昇とともに還元速度は増加するが約 5 atm 以上では還元速度への加速効果が小さくなる。混合ガスによる高圧下の還元速度は混合ガス中の水素および一酸化炭素のモル分率にしたがっておのおの独立に反応が進行すると仮定して求めた 3 界面反応モデルに基づく速度式の和として表示することにより実測値をかなりよく表現できる。ただし、この場合、水素および一酸化炭素それぞれの速度式において、気体の物性値 (粘度、密度、拡散係数など) は水素と一酸化炭素の 2 成分系として評価している。

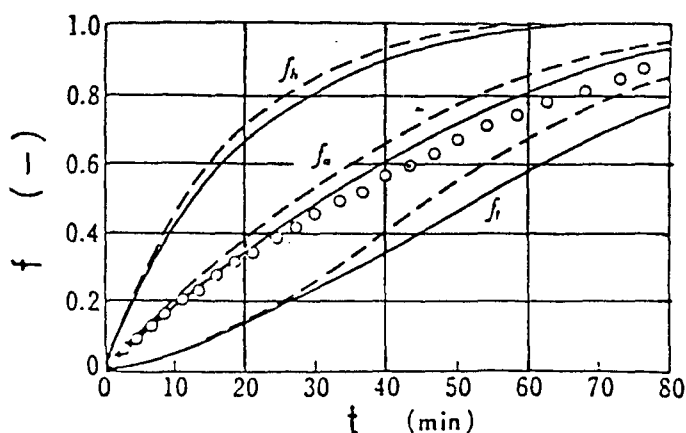
第4章 固定層による酸化鉄ペレットのガス還元反応の理論および実験的検討

本章では、まず、酸化鉄ペレット単一球の還元反応速度は1界面反応モデルで記述されるとし、等温条件下における固定層の1次元数式モデルを展開した。この数式モデルに第3章で得られた速度パラメータを適用し、ペレットの還元率およびガス濃度分布に関する数値解を求め、実測値と比較・検討を行った。内径8.3 cmで層高を変えた固定層により、酸化鉄ペレットの水素ならびに一酸化炭素による還元実験を行って得られた層平均還元率の時間的变化は還元途中でペレットが割れる場合を除いて、前述の数式モデルによる計算値とよく一致する。したがって、このモデルによって固定層の還元反応の挙動をかなりの精度で推算することが可能である。

しかし、工業的な反応装置内には温度分布があり、プロセス変数の分布に影響を及ぼす。したがって、工業用のプロセスを対象とする場合は非等温状態における固定層のシミュレーション

を行うことが必要である。このような観点から本章ではつぎに、固定層による酸化鉄ペレットの還元プロセスを非等温条件下で解析し、層内軸方向の温度分布ならびに温度分布の還元率に及ぼす影響について検討した結果次のことが明らかとなった。還元率の経時変化の計算値は比較的層高の高い場合でも実測値とよく一致する(図・4)。一方、層内各レベルにおけるガス温度の経時変化についての計算値は実測値をかなりの精度でシミュレートできる。

なお、本章の数式モデルと解析手法は他の研究者によって塊成鉱の品質評価や固定層の操作解析などに汎用されている。



図・4 固定層内各レベルにおけるペレットの還元率変化

実験条件： $L=7.58$ cm, $W_p=1005$ g, $T_o=960^\circ\text{C}$,
 $d_p=1.28$ cm, $F=50$ NL/min, $P_{H_2}=0.4$
 $(P_{N_2}=0.6)$ atm, $\epsilon=0.405$
 —○— f_a の実測値
 — 断熱操作
 - - - 等温操作

第5章 移動層による酸化鉄ペレットの水素還元反応の理論および実験的検討

本章では移動層による還元反応の最適操業と設計に関する基礎的知見を得ることを目的として、小型高圧移動層による酸化鉄ペレットの水素還元反応について理論と実験の両面より速度論的研究を行うが還元鉄製造プロセスの研究開発における本研究の位置づけを示せば図5の太枠で示される。装置としては内径13 cm, 有効長2 mの規模で最高使用温度と圧力がそれぞれ 1000°C , 9 atmである装置を設計製作し(図・6)実験的検討を行い、ついで移動層1次元数式モデルで解析し、実験

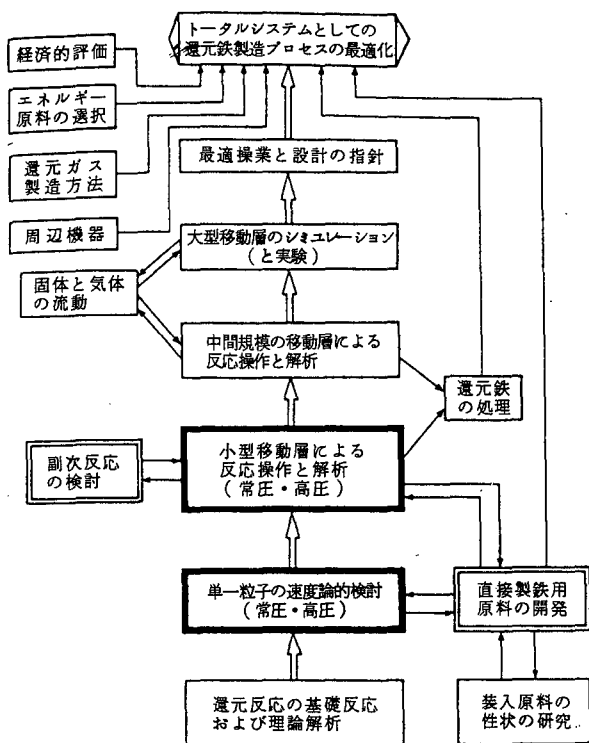
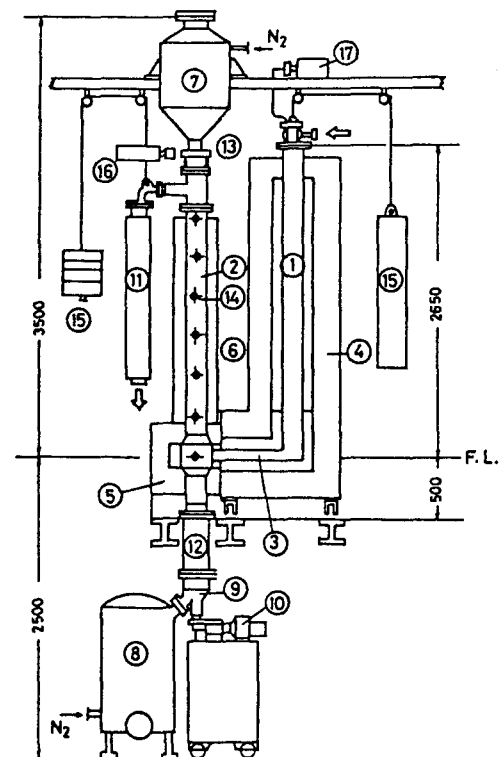


図5 還元鉄製造プロセス開発における本研究の位置づけ

結果と比較検討した。

実験的検討結果として次の諸点が明らかとなった。第1は、吹込ガス圧力の上昇による還元速度の増加により、最終還元率およびガス利用率の向上、層内圧力損失の低下など、いわゆる移動層の成績が向上する。層内圧力損失の低下は大量ガスの吹込を可能とし、吹込ガス圧力の上昇による生産性の向上が期待できる。第2は、水素還元 of 吸熱反応による温度降下とそれに起因する平衡濃度による還元の頭打ち現象により移動層内に還元率低滞域が現れるが、これが水素還元反応操作の大きな欠点である。第3は、移動層内におけるペレットの物理的性質を測定した結果、還元反応の開始とともに体積膨張率は急速に増加し、圧潰強度は急速に低下する。移動層内での圧潰強度は還元前の約10分の1まで低下しており、このことはペレットの強度評価に際しては還元前よりも還元後強度がより重要であることを示している。

理論的検討結果として次の諸点が明らかとなった。第1は、常圧下における酸化鉄ペレットの水素還元反応におけるプロセス変数の軸方向分布に関する実測値と本章の数式モデルによる計算値はよく一致し、数式モデルならびに段階還元法による速度パラメータを使用する解析法が妥当である(図・7)。パラメータフィッティング法による値も、段階毎還元法による値を一部使用することに



図・6 ガス加熱装置と移動層反応装置

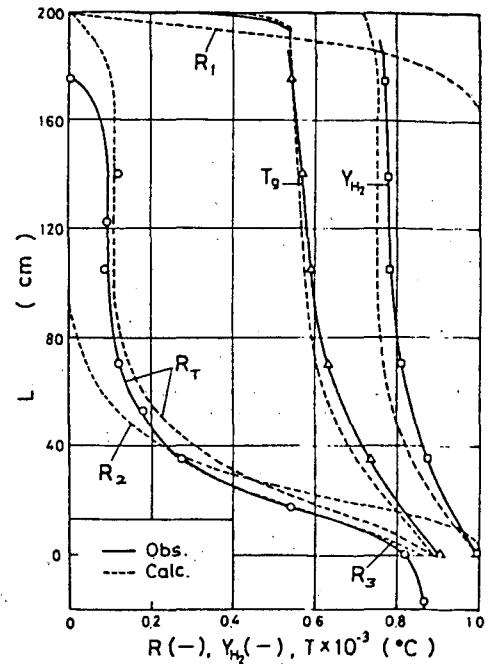
1. ガス加熱管 2. 反応管 3. 連結管
4. ガス加熱炉 5. 保温炉 6. 断熱材
7. 試料タンク 8. 製品タンク
9. テーブルフィーダ 10. リングクーンと減速機
11. ガス冷却器 12. 固体冷却器
13. 伸縮継手 14. 計測管 15. おもり
16. 空気シリンダー 17. 定流量ポンプ

より移動層の操作解析に適用することができる。
 第2は、移動層の高圧下における水素還元反応についてのシミュレーションは不十分で速度パラメータの高圧下での評価などにさらに詳しい検討が必要である。第3は、移動層内の圧力損失は、Ergun式によりかなりの精度で評価できる。

第6章 結 論

本章では全体の結論を述べている。

ここでは、酸化鉄ペレット単一球のガス還元反応の速度論的研究を原点とし、得られた知見を酸化鉄ペレットのガス還元反応を行う製錬反応装置の装置解析に適用して得た本論文の結果が、直接製鉄プロセスの設計や開発に有用であると結論した。



図・7 常圧下の実験における移動層プロセス変数の層内軸方向分布についての実測値と段階毎還元法で得た速度パラメータによる計算値との比較
 (Run 5.1, $P = 1.15 \text{ atm}$)

審 査 結 果 の 要 旨

天然ガスの豊富な中南米や中近東の発展途上国においては還元鉄—電気炉法が主流プロセスとして発展しつつある。また還元ガスの原料ソースも天然ガスから重油、石炭などと多様化し、また還元炉の高圧化など新技術の進展が著しい。本論文は、シャフト炉法および固定層炉法の開発や設計のための基礎的知見を得るため、移動層および固定層反応装置による酸化鉄ペレットのガス還元操作の理論および実験的検討を行い、また高圧還元反応装置を設計・製作し、同装置の反応操作を行うに至る一連の研究成果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、酸化鉄ペレット単一球のガス還元速度論および固定層と移動層によるガス還元反応操作に関する既往の研究結果と問題点を概説し、本研究の必要性を述べている。

第3章では、2MPaまでの圧力および広範囲の温度における H_2 および H_2-CO 混合ガスによる酸化鉄ペレットの還元実験を行い、一界面および多界面未反応核モデルによる速度式の適用性を検討している。反応操作解析に必要な速度パラメータを得るためには酸化鉄の段階還元が重要であることを指摘し、得られた速度パラメータを基づく計算値は温度、ガス濃度、球径を広範囲に変化させて得た実測値を良く表現することを述べている。

第4章では、第3章で得た速度パラメータを用い、等温ならびに非等温条件下の固定層1次元数学的モデルの数値解を求め、実測値と比較した結果を述べている。固定層層高の増加とともに非等温反応モデルに基づく解析が重要となることを指摘している。本章の数学的モデルとその数値解析法は現在多くの研究者により焼結炉の理論解析や固定層反応操作解析に用いられており、その先駆的研究として評価してよい。

第5章では、小型高圧移動層還元装置を設計・製作し、その反応操作の理論および実験的検討を行った結果について述べている。同装置は多様化する還元ガス製造プロセスより得られる還元ガス組成をシミュレートできるガス組成、圧力調整系を有し、最高圧力0.9MPa、最高吹込ガス温度1273K、常圧生産速度1000kg還元鉄/dの能力を有するもので中間規模あるいは実証炉による反応操作とその解析の基礎となるものである。移動層1次元定常モデルによる炉内軸方向の圧力、温度、ガス組成および酸化鉄ペレットの還元率の計算値は実測値と良い一致を示すことを明らかにしている。さらに、吹込ガス圧力の上昇による還元速度の促進により0.4～0.5MPaまではペレット最終還元率およびガス利用率の向上と層内ガス圧力損失の減少に導き、生産性が向上することを立証している。

第6章は結論である。

以上要するに、本論文は還元鉄製造プロセスの設計に関する知見を得るため、常圧および高圧下の酸化鉄ペレットのガス還元速度論ならびに移動層および固定層の反応操作の理論および実験的検討を行ったもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。